

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REF 4

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 805 542

⑫ N° d'enregistrement national : 00 02363

⑤ Int Cl<sup>7</sup> : C 10 G 69/02, B 01 J 23/42, 23/44

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 24.02.00.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.08.01 Bulletin 01/35.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑯ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑰ Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

⑱ Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, MARCHAL GEORGE  
NATHALIE, CSERI TIVADAR, MARION PIERRE, GUE-  
RET CHRISTOPHE et KASZTELAN SLAVIK.

⑲ Titulaire(s) :

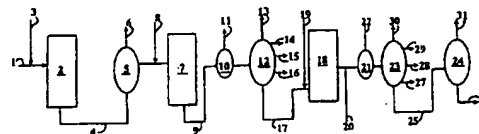
⑳ Mandataire(s) :

① PROCÉDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS PAR UNE CONVERSION-  
HYDROISOMERISATION SUR UN CATALYSEUR FAIBLEMENT DISPERSÉ SUIVIE D'UN DÉPARAFFINAGE  
CATALYTIQUE.

② L'invention concerne un procédé, amélioré, de fabri-  
cation d'huiles de base de très haute qualité et de produc-  
tion simultanée de distillats moyens de haute qualité,  
comportant les étapes successives d'hydroisomérisation et  
déparaffinage catalytique.

L'hydroisomérisation se déroule en présence d'un cata-  
lyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un  
support acide amorphe, la dispersion en métal étant infé-  
rieure à 20%. De préférence le support est une silice-alumi-  
ne amorphe.

Le déparaffinage catalytique se déroule en présence  
d'un catalyseur contenant au moins un élément hydro-dés-  
hydrogénant (groupe VIII) et au moins un tamis moléculaire  
(zéolithe préférée). De préférence le tamis est choisie parmi  
la zéolithe NU-10, EU-1, EU-13 et ferrierite.



FR 2 805 542 - A1



La présente invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de charges hydrocarbonées (et de préférence à partir de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch ou à partir de résidus d'hydrocraquage), avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gazoles, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant un faible point d'écoulement et un indice de cétane élevé.

10 **Art antérieur**

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

15 Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération  
20 qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base.

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points  
25 d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

30 Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-  
35 22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation sont du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces ( $150$  à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines amorphes et les silice-alumines. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

La demanderesse se propose donc, selon le procédé décrit dans l'invention, de produire conjointement des distillats moyens de très bonne qualité, des bases huiles de VI et de point d'écoulement au moins égaux à ceux obtenus avec un procédé d'hydroraffinage et/ou d'hydrocraquage.

### Objet de l'invention

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité et de distillats moyens de haute qualité à partir de charges hydrocarbonées et de préférence à partir de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch ou à partir de résidus d'hydrocraquage.

La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gazoles notamment) de très haute qualité à partir de coupes pétrolières. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité (VI), une faible volatilité, une bonne  
5 stabilité UV et un faible point d'écoulement.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée (dont de préférence au moins 20 % volume a une température d'ébullition d'au au moins 340°C), ledit procédé comportant les étapes  
10 successives suivantes :

(a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée des n-paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50  
15 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2 % pds, ladite étape se déroulant à une température de 200-500 °C, sous une pression de 5 - 25 Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1 - 5h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à 20%.

(b) déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre  
20 d'hydrogène/litre d'effluent entrant dans l'étape (b) et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire.

L'étape (a) est donc éventuellement précédée d'une étape hydrotraitement généralement réalisée à une température de 200-450°C, sous une pression de 2 à  
30 25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000 l/l, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B.

35 La totalité de l'effluent issu de l'étape (a) peut être envoyée dans l'étape (b).

L'étape (a) est éventuellement suivie d'une séparation des gaz légers de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a).

De préférence, l'effluent issu du traitement d'hydroisomérisation est soumis à une  
5 étape de distillation (de préférence atmosphérique) de façon à séparer les  
composés ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C (gaz, essence, kérosène,  
gazole) des produits ayant un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et  
qui forment le résidu. On sépare ainsi généralement au moins une fraction distillat  
moyen présentant un point d'écoulement d'au plus -20°C, et un indice de cétane  
10 d'au moins 50.

L'étape (b) de déparaffinage catalytique s'applique alors au moins au résidu à l'issu  
de la distillation qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à au moins  
340°C. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'effluent issu de l'étape (a)  
15 n'est pas distillé avant de mettre en œuvre l'étape (b). Tout au plus, il subit une  
séparation d'au moins une partie des gaz légers (par flash....) et il est ensuite  
soumis au déparaffinage catalytique.

De préférence, l'étape (b) est réalisée avec un catalyseur contenant au moins un  
20 tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal  
de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T. T étant choisi dans le  
groupe formé par Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes  
oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles et comportent 9 ou  
10 atomes T étant d'au plus égal à 0,75 nm, et ledit tamis présentant au test n-  
25 décane un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5.

Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage est soumis à une  
étape de distillation comprenant avantageusement une distillation atmosphérique et  
une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point  
30 d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Elle présente le plus souvent un point  
d'écoulement inférieur à -10°C et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au  
moins 3cSt (soit 3mm<sup>2</sup>/s). Cette étape de distillation est essentielle lorsque il n'y a  
pas de distillation entre les étapes (a) et (b).

35 Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage, éventuellement  
distillé, est soumis à un traitement d'hydrofinition.

### Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

#### 5     La charge

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient de préférence au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, de préférence à au moins 10     350°C et avantageusement à au moins 380°C. Cela ne signifie pas que le point d'ébullition est de 380°C et plus, mais de 380°C ou plus.

La charge contient des n-paraffines. De préférence la charge est un effluent issu d'une unité de Fischer-Tropsch. Des charges très variées peuvent être traitées par le 15     procédé.

La charge peut être aussi par exemple des distillats sous vide issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de 20     désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore un résidu d'hydrocraquage par exemple issu de DSV ou tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative.

25     En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340 °C et mieux encore supérieur à au moins 370°C.

La charge introduite dans l'étape (a) de conversion-hydroisomérisation doit être propre. Nous entendons par charge propre les charges dont la teneur en soufre est 30     inférieure à 1000 ppm poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids et de façon encore plus préférée inférieure à 300 ppm poids ou mieux à 200 ppm poids. La teneur en azote est inférieure à 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 50 ppm poids. La teneur en métaux de la charge tels que nickel et vanadium est extrêmement réduite c'est-à-dire 35     inférieure à 50 ppm poids et de manière plus avantageuse inférieure à 10 ppm poids, ou mieux inférieure à 2 ppm pds.



Dans le cas où les teneurs en produits insaturés ou oxygénés sont susceptibles d'entraîner une désactivation trop importante du système catalytique, la charge (par exemple issue du procédé Fischer-Tropsch) devra, avant d'entrer dans la zone d'hydroisomérisation, subir un hydrotraitement dans une zone d'hydrotraitement. On fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur d'hydrotraitement dont le rôle est de réduire la teneur en molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées (produites par exemple lors de la synthèse Fischer-Tropsch).

La teneur en oxygène est ainsi réduite à au plus 0,2 % poids.

10

Dans le cas où la charge à traiter n'est pas propre au sens défini plus haut, elle est soumise dans un premier temps à une étape préalable d'hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence 250-450°C avantageusement 330-450°C ou 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa ou mieux inférieure à 20 MPa, de préférence entre 5 et 20 Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h<sup>-1</sup>, de préférence, 0,3-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 litres/litre.

20

Le support est généralement à base (de préférence constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VIB de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

25

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

30

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un

35

élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

5

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

10

Le produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement subit, si besoin, une séparation intermédiaire de l'eau ( $H_2O$ ),  $H_2S$  et  $NH_3$  de façon à amener les teneurs en eau, en  $H_2S$  et  $NH_3$  à des valeurs respectivement inférieures à au plus 100 ppm, 200 ppm, 50 ppm dans la charge introduite dans l'étape (a). On peut à ce niveau prévoir une éventuellement séparations des produits ayant un point d'ébullition inférieur à  $340^{\circ}C$  de façon à ne traiter dans l'étape (a) qu'un résidu.

15

#### 20     **Etape (a) : Hydroisomérisation-Conversion** **Le catalyseur**

L'étape (a) a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à 20 %.

25

Durant cette étape les n-paraffines en présence d'un catalyseur bifonctionnel subissent une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers tels que les gazoles et le kérosène.

30

De préférence, la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2 % pds du métal noble déposé sur le catalyseur.

35     Avantageusement, au moins 70 % (de préférence au moins 80 %, et mieux au moins 90 %), des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm

(% nombre).

Le support est amorphe, il ne contient pas de tamis moléculaire; le catalyseur ne contient pas non plus de tamis moléculaire.

- 5 Le support acide amorphe est généralement choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée (fluorée de préférence), une alumine dopée au silicium (silicium déposé), un mélange alumine oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, et leurs mélanges entre eux ou avec au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de  
10 titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile par exemple.

Un catalyseur préféré, selon l'invention, comprend (de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10 % en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine.

15

Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détail :

- Teneur en silice : le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice  $\text{SiO}_2$  et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dès la  
20 synthèse. La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95 %, avantageusement entre 5 et 95 % et de manière préférée entre 10 et 80 % et de manière encore plus préférée entre 20 et 70 % voire entre 22 et 45%. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

25

Nature du métal noble : pour ce type particulier de réaction, la fonction métallique est apportée par au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine et/ou le palladium.

- 30 Teneur en métal noble : la teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

- 35 Dispersion du métal noble : la dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, peut être mesurée, par exemple, par titrage  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Le métal est préalablement réduit

c'est-à-dire qu'il subit un traitement sous flux d'hydrogène à haute température dans ces conditions telles que tous les atomes de platine accessibles à l'hydrogène soient transformés sous forme métallique. Ensuite, un flux d'oxygène est envoyé dans des conditions opératoires adéquates pour que tous les atomes de platine réduits  
5 accessibles à l'oxygène soit oxydés sous forme  $\text{PtO}_2$ . En calculant la différence entre la quantité d'oxygène introduit et la quantité d'oxygène sortante, on accède à la quantité d'oxygène consommée ; ainsi, on peut alors déduire de cette dernière valeur la quantité de platine accessible à l'oxygène. La dispersion est alors égale au rapport quantité de platine accessible à l'oxygène sur quantité totale de platine du  
10 catalyseur. Dans notre cas, la dispersion est inférieure à 20 %, elle est généralement supérieure à 1% ou mieux à 5%.

Taille des particules mesurée par Microscopie Electronique à Transmission : afin de déterminer la taille et la répartition des particules de métal nous avons utilisé la  
15 Microscopie Electronique à Transmission. Après préparation, l'échantillon de catalyseur est finement broyé dans un mortier en agate puis il est dispersé dans de l'éthanol par ultrasons. Des prélèvements à différents endroits permettant d'assurer une bonne représentativité en taille sont réalisés et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone mince. Les grilles sont ensuite séchées à l'air sous  
20 lampe infra-rouge avant d'être introduites dans le microscope pour l'observation. Afin d'estimer la taille moyenne des particules de métal noble, plusieurs centaines de mesures sont effectuées à partir de plusieurs dizaines de clichés. L'ensemble de ces mesures permet de réaliser un histogramme de répartition de la taille des particules. Ainsi, nous pouvons estimer précisément la proportion de particules  
25 correspondant à chaque domaine de taille des particules.

Répartition du métal noble : la répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une  
30 couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain) mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Dans notre cas, la répartition du platine est bonne c'est-à-dire que le profil du platine, mesuré d'après la méthode de la microsonde de Castaing, présente un coefficient de répartition supérieur à 0,1 avantageusement  
35 supérieur à 0,2 et de préférence supérieur à 0,5.

Surface BET : la surface BET du support est généralement comprise entre 100 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g et de préférence comprise entre 250 m<sup>2</sup>/g et 450m<sup>2</sup>/g et pour les supports à base de silice alumine, de manière encore plus préférée entre 310 m<sup>2</sup>/g et 450 m<sup>2</sup>/g.

5

Volume poreux global du support : pour les supports à base de silice alumine, il est généralement inférieur à 1,2 ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 1,1 ml/g et encore plus avantageusement inférieur à 1,05 ml/g.

- 10 La préparation et la mise en forme de la silice-alumine et de tout support en général est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant une durée comprise entre 0,25 et 10 heures (2 heures préféré)
- 15 sous 0-30 % volume de vapeur d'eau (environ 7,5 % préféré pour une silice-alumine).

- Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine) à la surface d'un support. Une des méthodes
- 20 préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction et pour obtenir la répartition en taille des particules métalliques, le catalyseur subit une calcination sous air humidifié à 300-750°C (550°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré). La pression
- 25 partielle d'H<sub>2</sub>O lors de la calcination est par exemple 0,05 bar à 0,50 bar (0,15 bar préférée). D'autres méthodes de traitement connues permettant d'obtenir la dispersion inférieure à 20 % conviennent dans le cadre de l'invention.

- Dans cette étape (a) la conversion est le plus souvent accompagnée d'une
- 30 hydroisomérisation des paraffines. Le procédé a l'avantage de la flexibilité : selon le degré de conversion, la production est plus dirigée sur les huiles ou les distillats moyens. La conversion varie généralement entre 5-90 %.

- Avant utilisation dans la réaction d'hydroisomérisation-conversion, le métal contenu
- 35 dans le catalyseur est réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise

entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 l  
5 hydrogène/l catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (a) sont importantes.

10

La pression sera maintenue entre 2 et 25 MPa et de préférence 2 (ou 3) à 20 Mpa et avantageusement de 2 à 18 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,2 et 10h<sup>-1</sup> est avantageusement entre 0,5 et 5,0h<sup>-1</sup>. Et un taux d'hydrogène compris entre 100 et 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

15

La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 340°C, par exemple entre 320-450°C.

20

Les étapes d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation-conversion peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou/et sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

25

Ainsi que cela a été montré dans le brevet US-5,879,539, l'emploi du catalyseur ci-dessous décrit dans l'étape (a) a pour effet d'augmenter l'indice de viscosité (VI) de + 10 points. Plus généralement, on constate que l'augmentation de VI est d'au moins 2 points, les VI étant mesurés sur une charge (résidu) déparaffinée au solvant et sur le produit issu de l'étape (a) également déparaffiné au solvant, en visant une  
30 température de point d'écoulement comprise entre - 15 et - 20°C.

30

On obtient généralement une augmentation de VI d'au moins 5 points, et très souvent de plus de 5 points, voire plus de 10 points.

Il est possible de contrôler l'augmentation de VI, notamment à partir de la mesure de  
35 la conversion. Il sera ainsi possible d'optimiser la production vers des huiles à haut VI ou vers des rendements huiles plus élevés mais avec des VI moins élevés.

35

### Traitement de l'effluent issu de l'étape (a)

Dans un mode de réalisation préféré, l'effluent issu de l'étape (a) d'hydroisomérisation-conversion peut en totalité être traité dans l'étape (b) de déparaffinage. Dans une variante, il pourra subir une séparation d'une partie au moins (et de préférence d'au moins une majeure partie) de gaz légers qui comprennent l'hydrogène et éventuellement aussi des composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone. L'hydrogène peut être séparé préalablement. Le mode de réalisation (hors variante), avec passage dans l'étape (b) de la totalité de l'effluent de l'étape (a), est économiquement intéressant, puisque une seule unité de distillation est utilisée à la fin du procédé. De plus, à la distillation finale (après déparaffinage catalytique ou traitements ultérieurs) un gasoil grand froid est obtenu.

Avantageusement, dans un autre mode de réalisation, l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et également séparer au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Il s'agit de préférence d'une distillation atmosphérique.

On peut avantageusement distiller pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gazole par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et mieux supérieur à 350°C et de préférence d'au moins 370°C ou 380°C.

Selon une variante préférée de l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide. Mais dans une autre variante, on peut utiliser une distillation sous vide.

Dans un mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, et toujours selon l'invention, il est possible de recycler une partie du résidu issu de l'étape de séparation vers le réacteur contenant le catalyseur de conversion-hydroisomérisation de manière à le convertir et augmenter la production de distillats moyens.

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, 350°C ou de préférence inférieur à 370°C ou à

380°C.

L'effluent issu de l'étape (a) peut subir, avant ou après distillation, d'autres traitements tel que par exemple une extraction d'une partie au moins des composés aromatiques.

#### **Etape (b) : Hydrodéparaffinage catalytique**

Une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (a), effluent ayant éventuellement subi les séparations et/ou traitements décrits ci-dessus, est alors soumise à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide, une fonction métallique hydrodéshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus d'au moins 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

#### **Le catalyseur**

La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire et de préférence un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 9 ou 10 atomes T.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur préféré possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie



précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm ; de tels tamis permettent l'obtention de bonnes performances catalytiques dans l'étape d'hydrodéparaffinage.

5

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur

10

de pont.

Le catalyseur préféré convenant pour ce procédé peut être également caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle

15

de n-C<sub>10</sub> de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C<sub>10</sub> constant de 9,5 ml/h , un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

20

Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydro-déshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant moins de 10 atomes de carbone.

25

Dans ces conditions un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodéparaffinage avec le catalyseur préféré selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C<sub>10</sub> de l'ordre de 5% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de

30

préférence supérieur à 7.

L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec

35

de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur préféré d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1.

- 5 De préférence les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

- 10 D'une manière générale, le catalyseur d'hydrodéparaffinage comprend une zéolithe choisie dans le groupe formé par NU-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, Theta-1, ZSM-50, NU-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-23, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.

- 15 La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

- 20 Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie, les silice-aluminés amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

- 25 Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément noble compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés).
- 30 S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

- 35 Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice.

Le catalyseur d'hydrodépaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) de phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

5

#### Le traitement

Un résidu obtenu à l'issu à l'étape (a) et de la distillation et qui est intéressant à traiter dans cette étape (b) d'hydrodépaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant dépaffinage), de préférence au moins égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s), une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % pds, une teneur en azote inférieure à 10 ppm pds, une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds ou mieux à 10 ppm pds.

10  
15

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape catalytique du procédé de l'invention sont les suivantes :

la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;

la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10<sup>6</sup> Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;

la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h<sup>-1</sup> et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h<sup>-1</sup>.

20

Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

25

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

L'effluent obtenu

L'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre de préférence une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique), et de séparer la fraction qui constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à 370°C.

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

De préférence, avant d'être distillé, l'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage catalytique est, au moins en partie et de préférence, dans sa totalité, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing (hydrofinition) en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30 % dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2 %, de manière préférée comprise entre 0,1 et

1,5 %, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0 % dans le cas des métaux nobles.

5 La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'hydrofinition, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

15 Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes :

- 15 - la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 Mpa (106 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 Mpa ;
- 20 - la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

25 Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

30 Avantageusement, la température de l'étape d'hydrofinition(HDF) est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence  $T_{HDPC} - T_{HDF}$  est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

L'effluent en sortie d'HDF est envoyé dans le train de distillation.

### 35 Les produits

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement

inférieur à -10°C, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

5

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à t=0 puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

10

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- 20 e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieur à 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

25

De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée

30

35

aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphénique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de procédé d'hydrorafinage catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

#### Figures

L'invention sera illustrée avec les figures 1 à 3, représentant des modes de réalisation différents pour le traitement selon l'invention d'une charge, par exemple, issue du procédé Fischer-Tropsch ou d'un résidu d'hydrocraquage.

### Figure 1

Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape d'hydrotraitement.

La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'hydroisomérisation (7) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène, l'étape (a) d'hydroisomérisation. De l'hydrogène peut être amené par la conduite (8).

Dans cette figure, avant d'être introduite dans la zone (7), la charge à hydroisomériser est débarrassée d'une grande partie de son eau dans le ballon (5), l'eau sortant par la conduite (6) et éventuellement de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ , dans le cas où la charge qui entre par la conduite 1 contient du soufre et de l'azote.

L'effluent issu de la zone (7) est envoyé par une conduite (9) dans un ballon (10) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (11), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (12) d'où est extraite en tête par la conduite (13) une fraction légère contenant les composés à au plus 4 atomes de carbone et ceux bouillant en-dessous.

Il est obtenu également au moins une fraction essence (14) et au moins une fraction distillat moyen (kérosène(15) et gazole (16) par exemple).

Il est obtenu en fond de colonne une fraction contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins  $340^{\circ}C$ . Cette fraction est évacuée par la conduite (17) vers la zone (18) de déparaffinage catalytique.

La zone (18) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (19) pour réaliser l'étape (b) du procédé.



L'effluent obtenu sortant par la conduite (20) est séparé dans un train de distillation comportant outre le ballon (21) pour séparer l'hydrogène par une conduite (22), une colonne de distillation atmosphérique (23) et une colonne sous vide (24) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (25), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.

Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 26) et des fractions bouillant plus bas, comme le gazole (conduite 27), kérosène (conduite 28) essence (conduite 29) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (30) de la colonne atmosphérique et par la conduite (31) de la colonne de distillation sous vide.

L'effluent sortant par la conduite (20) peut avantageusement être envoyé dans une zone d'hydrofinition (non représentée) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs). De l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans cette zone. L'effluent sortant est alors transféré dans le ballon (21) et le train de distillation décrit.

Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (10) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydroisomérisation, et/ou au niveau du ballon (21) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

### **Figure 2**

On reconnaîtra les références de la figure 1 ici reprise. Dans ce mode de réalisation, la totalité de l'effluent issu de la zone (7) d'hydroisomérisation-conversion (étape a) passe directement par la conduite (9) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique (étape b).

### **Figure 3**

De la même façon que précédemment, les références de la figure 1 ont été conservées. Dans ce mode de réalisation, l'effluent issu de la zone (7) d'hydroisomérisation-conversion (étape a) subit dans le ballon (32) une séparation d'une partie au moins des gaz légers (hydrogène et composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone) par exemple par flash. Les gaz séparés sont extraits par

la conduite (33) et l'effluent résiduel est envoyé par la conduite (34) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique.

On notera que sur les figures 1, 2 et 3 une séparation a été prévue sur l'effluent issu de la zone (18) de déparaffinage catalytique. Cette séparation peut ne pas être mise en œuvre lorsque ledit effluent est traité ultérieurement dans une zone d'hydrofinition, la séparation ayant alors bien après ledit traitement.

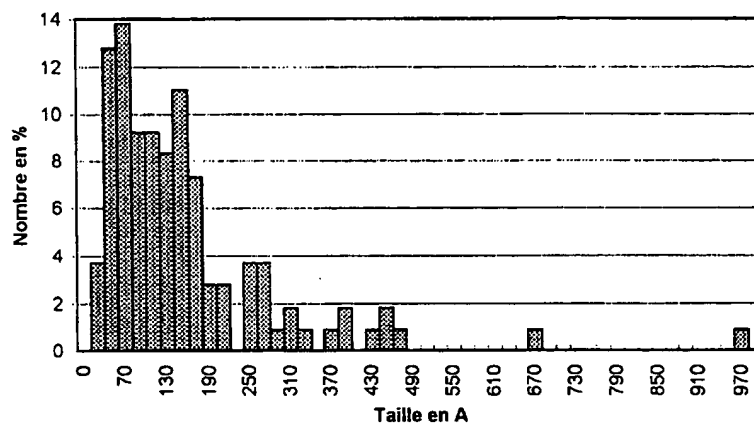
Il s'agit ici de la séparation réalisée dans les ballons ou colonnes 21, 23, 24.

#### Exemple 1 : Préparation du catalyseur A1 conforme à l'invention

Le support est une silice-alumine utilisée sous forme d'extrudés. Elle contient 29,3 % poids de silice  $\text{SiO}_2$  et 70,7 % poids d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La silice-alumine, avant ajout du métal noble, présente une surface de  $330 \text{ m}^2/\text{g}$  et son volume poreux total est de  $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Le catalyseur A correspondant est obtenu après imprégnation du métal noble sur le support. Le sel de platine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air humidifié (pression partielle de  $\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ bar}$ ) à  $550^\circ\text{C}$ . La teneur en platine est de 0,60 % poids. Le volume poreux, mesuré sur le catalyseur, est égal à  $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ , la surface BET, mesuré sur le catalyseur, égale à  $287 \text{ m}^2/\text{g}$  et le diamètre moyen des mésopores, mesuré sur le catalyseur, de 7 nm. Le volume poreux correspondant aux pores dont le diamètre est compris entre 4 nm et 10 nm est de  $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  soit 44 % du volume poreux total. La dispersion du platine mesurée par titrage  $\text{H}_2/\text{O}_2$  est de 19 %. Les résultats obtenus par analyses locales sur les clichés de la Microscopie Electronique à Transmission nous indique une répartition des particules en métal noble dont la fraction inférieure à 2 nm représente des traces de Pt, au plus 2 % poids de métal. L'histogramme de la fraction des particules dont la taille est supérieure à 2 nm est représentée sur la figure ci-dessous. Cet histogramme montre que les particules ayant une taille comprise dans l'intervalle de taille  $13 \pm 6 \text{ nm}$  représentent au moins 70 % du nombre des particules.

Histogramme des particules de Pt sur le catalyseur A



5 **Exemple 2 : Evaluation du catalyseur A1 en hydroisomérisation d'une charge Fischer-Tropsch suivi d'une séparation et d'un déparaffinage catalytique**

10 Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 est utilisé afin d'hydroisomériser une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dans le but d'obtenir des huiles. Afin de pouvoir directement utiliser les catalyseurs d'hydroisomérisation, la charge a été préalablement hydrotraitée et la teneur en oxygène amenée en dessous de 0,1 % poids. Les principales caractéristiques de la charge hydrotraitée sont les suivantes :

point initial	170°C
point 10%	197°C
point 50%	350°C
point 90%	537°C
point final	674°C
fraction 380* (% poids)	42
point d'écoulement	+ 73°C
densité (20/4)	0,787

L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est  
5 enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de  $2 \text{ h}^{-1}$  et la température de réaction de  $350^{\circ}\text{C}$ . Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI- $150^{\circ}\text{C}$ ), distillats moyens ( $150$ - $380^{\circ}\text{C}$ ) et résidu ( $380^{\circ}\text{C}$ ).

10

Le résidu est alors déparaffiné dans un second réacteur à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur contenant 80% poids d'une zéolithe Ferrierite de rapport Si/Al=10,2 et 20% poids d'alumine ainsi que 0,6% poids de Pt. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère  
15 d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de  $1 \text{ h}^{-1}$  et la température de réaction de  $350^{\circ}\text{C}$ . Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers  
20 (essence PI- $150^{\circ}\text{C}$ ), distillats moyens ( $150$ - $380^{\circ}\text{C}$ ) et résidu ( $380^{\circ}\text{C}$ ).

Les caractéristiques de l'huile obtenue sont mesurées.

Dans le tableau ci-après sont reportés les rendements pour les différentes fractions et les caractéristiques des huiles obtenues directement avec la charge et avec les  
25 effluents hydroisomérisés sur catalyseur A1 (conforme à l'invention) puis déparaffiné catalytiquement.

	Charge hydrotraitee	Effluent hydroisomérisé et déparaffiné catalytiquement
Catalyseur	/	A1
Déparaffinage	au solvant - 20°C*	déparaffiné catalytiquement selon l'exemple
Densité des effluents à 15°C	0,790	0,779
% poids 380 <sup>-</sup> / effluents	58	69
% poids 380 <sup>+</sup> / effluents	42	31
<b>Qualité du résidu 380<sup>+</sup></b>		
Rendement du déparaffinage (% poids)	6	59
Rendement huile / charge	2,5	18,3
<b>Qualité de l'huile</b>		
VI (Indice de Viscosité)	143	140
<b>Répartition par coupes</b>		
PI-150	0	12
150-380	58	57
380 <sup>+</sup>	42	31
Conversion nette en 380 <sup>-</sup> (%)	/	26,2

\* le solvant utilisé est la méthylisobutylcétone.

5 On note, de façon très claire, que la charge non hydroisomérisée et déparaffinée au solvant à -20°C, présente un rendement en huile extrêmement faible alors qu'après l'opération d'hydroisomérisation et déparaffinage catalytique, le rendement en huile est plus élevé.

10 **Exemple 3 : Evaluation du catalyseur A1 au cours d'un test effectué pour produire des distillats moyens.**

On opère de la même façon que dans l'exemple 2, sur la même charge, mais les conditions opératoires sur le premier réacteur contenant le catalyseur A1 sont modifiées.

La pression totale est de 9 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de  $1 \text{ h}^{-1}$  et la température de réaction de  $355^\circ\text{C}$ . Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI- $150^\circ\text{C}$ ), kérosène ( $150\text{-}250^\circ\text{C}$ ), gazole ( $250\text{-}380^\circ\text{C}$ ) et résidu ( $380^+$ ).

Ci-après sont reportés les rendements et les caractéristiques pour les différentes fractions des effluents hydroisomérisés sur catalyseur A1.

Répartition par coupes : (% poids)

	PI - $150^\circ\text{C}$	: 18
10	150 - $250^\circ\text{C}$	: 29
	250 - $380^\circ\text{C}$	: 43
	$380^+$	: 10

Qualité des produits distillats:

	150 - $250^\circ\text{C}$	Point de fumée : 48 mm
15		Freezing point: - $31^\circ\text{C}$
	250 - $380^\circ\text{C}$	Indice de cétane : 62
		Point d'écoulement : - $20^\circ\text{C}$

Le catalyseur A1 permet d'obtenir de bons rendements en distillats moyens( poids fraction  $150\text{-}250^\circ\text{C}$  + poids fraction  $250\text{-}380^\circ\text{C}$  = 72 % poids) à partir d'une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch et les distillats moyens obtenus sont de très bonne qualité.

#### Exemple 4

Le résidu d'hydrocraquage dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-après est introduit dans un réacteur contenant un lit fixe de catalyseur A2, d'hydroisomérisation-conversion ainsi que de l'hydrogène sous une pression totale de 12 MPa et dans un rapport volumique  $\text{H}_2/\text{HC} = 1000 \text{ NI/NI}$ . La vitesse spatiale est alors de  $1\text{h}^{-1}$  sur ce catalyseur. La température de réaction est de  $340^\circ\text{C}$ .

Le catalyseur A2 contient un support ayant 28 % poids  $\text{SiO}_2$  et 72 % poids  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur lequel a été déposé 0,5 % poids Pt. La dispersion en Pt est de 15 %.

L'effluent est récupéré puis est distillé sous vide de manière à récupérer une fraction  $380^\circ\text{C}+$  dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau ci-après.

La fraction  $250\text{-}380^\circ\text{C}$  qui correspond à une coupe gasoil et qui résulte de

l'hydroisomérisation convertissante du résidu d'hydrocraquage présente un point d'écoulement de -20°C et un indice de cétane de 57, ce qui en fait un excellent gasoil.

5

La fraction 380°C+ préparée ci-dessus est ensuite introduite dans un réacteur contenant un lit fixe de catalyseur d'hydrodéparaffinage ainsi que de l'hydrogène sous une pression de 14 MPa et dans un rapport volumique H<sub>2</sub>/HC = 1000 NI/NI. La vitesse spatiale est alors de 1 h<sup>-1</sup> sur ce catalyseur. La température de réaction est de 315°C. Le catalyseur d'hydrodéparaffinage contient 0,5 % Pt déposé sur un support contenant 75 % de ferrierite et 25 % d'alumine.

10

On charge dans un second réacteur situé en aval de ce réacteur, un catalyseur d'hydrofinition contenant 1 % poids de Pt, 1 % poids F et 1 % poids de Cl sur alumine. Le produit issu du réacteur d'hydrodéparaffinage est introduit dans ce réacteur qui est maintenu à une température de 220°C. La pression est de 14 MPa et le produit circule à une vitesse spatiale de 0,5h<sup>-1</sup>.

15

L'effluent est récupéré puis est distillé. Les caractéristiques du résidu 380°C+ sont reportées dans le tableau ci-après

20

Cet exemple met en évidence que la combinaison d'une étape de conversion-hydroisomérisation (étape a) et d'une étape de déparaffinage catalytique, conduit à des produits de qualité élevée. En particulier il montre que l'étape (a) permet d'augmenter l'indice de viscosité de la fraction huile (380°C+) de 124 à 136 sans abaisser suffisamment le point d'écoulement (cf. tableau, colonnes 1 et 2). Cette transformation réalisée durant l'étape (b) qui permet d'atteindre un point d'écoulement de -20°C sur le catalyseur de déparaffinage catalytique ainsi qu'une couleur Saybolt de +30 qui confère au produit la qualité d'huile médicinale (cf. tableau , colonnes 2 et 3).

25

30

35

Tableau

	1	2	3
	*Charge = Résidu D'hydrocraquage	Etape (a) i.e. Hydroisomérisation conversion	Etape (b) Hydrofinition i.e. Deparaffinage Catalytique + hydrofinition
Température de réaction °C	/	340	315 220
P totale (bars)		120	140 140
Conversion en 380°C- (% poids)	/	45	/
Soufre (ppm poids)	9	/	/
Azote (ppm poids)	1	/	/
d15/4 de la charge ou de l'effluent total	0,8421	0,8134	0,8117
Teneur en 380°C+ dans la charge	88,5	/	/
<b>Fraction 380°C+</b>			
Point d'écoulement (°C)	+42	+38	-20
Couleur ASTM D1500	2,7	/	/
<b>Fraction 380°C+ après traitement</b>	<b>Fraction 380°C+ du résidu d'hydrocraquage déparaffiné au solvant</b>	<b>Fraction 380°C+ du hydroisomérisée et déparaffinée au solvant</b>	<b>Fraction 380°C+ du hydroisomérisée, déparaffinée et hydrofinie catalytiquement</b>
VI	124	136	134
V100°C (mm2/s)	4,95	4,82	4,93
Point d'écoulement (°C)	-18	-18	-20
Couleur Saybolt	/	/	+30



Absorption UV (D2008)			
260-280 nm	/	/	0,0006
280-290 nm	/	/	0,0005
290-300 nm	/	/	0,0004
300-360 nm	/	/	0,0002
360-400 nm	/	/	<0,0001
300-330 nm	/	/	0,0003
330-350nm	/	/	<0,0001

Solvant = MIBK (méthyl-isobutyl cétone)

\*Résidu provenant d'un procédé d'hydrocraquage comportant un hydrotraitement suivi d'un hydrocraquage zéolitique.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'huiles médicinales ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % pds à partir d'une charge hydrocarbonée ledit  
5 procédé comportant les étapes successives suivantes :
  - (a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée des n-paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2 % pds, ladite  
10 étape se déroulant à une température de 200-500 °C, sous une pression de 2 - 25 Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1 - 5h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble est inférieure à 20%,  
15
  - (b) déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape (a), réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre d'effluent entrant dans l'étape b et en présence d'un  
20 catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la totalité de l'effluent de l'étape (a) est traité dans l'étape (b).
- 25 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C, ledit résidu étant soumis à l'étape (b).
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est distillé de façon à séparer une huile contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C.
5. Procédé selon la revendication 4 comportant une distillation atmosphérique suivie  
35 d'une distillation sous vide du résidu atmosphérique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge

soumise à l'étape (a) a subi préalablement un hydrotraitement puis éventuellement une séparation de l'eau, de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que dans le catalyseur de l'étape (a) la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2 % pds du métal noble déposé sur le catalyseur.
- 10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que dans le catalyseur de l'étape (a) au moins 70 % des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm.
- 15 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée, une alumine dopée au silicium, un mélange alumine-oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, seul ou en mélange.
- 20 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le support comprend en outre au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support est constitué d'une silice-alumine amorphe.
- 30 12. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support contient 1 - 95 % poids de silice et le catalyseur 0,05 - 10 % poids de métal noble.
- 35 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur de l'étape (a) et le métal hydro-déshydrogénant du catalyseur de l'étape (b) sont choisis dans le groupe formé par le platine et le palladium.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la catalyseur de l'étape (b) comporte au moins un tamis moléculaires dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou

- 5 10 atomes T. T étant choisi dans le groupe formé par Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au plus à 0.75 nm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieure à 5.
- 10 15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le tamis est une zéolithe choisie dans le groupe formé par Nu-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, theta-1, ZSM-50, ZSM-23, Nu-23, ZSM-35, ZSM-38, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.
- 15 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est soumis à une étape d'hydrofinition avant d'être distillé.
- 20 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée contient au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.
- 25 18. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée est choisie dans le groupe formé par les effluents issus d'unité Fischer-Tropsch, les distillats sous vide issus de la distillation directe du brut, les distillats sous vide issus d'unités de conversion, les distillats sous vide provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, les distillats sous vide provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide, les huiles désasphaltées, les résidus d'hydrocraquage ou tout mélange des dites charges.

FIG.1

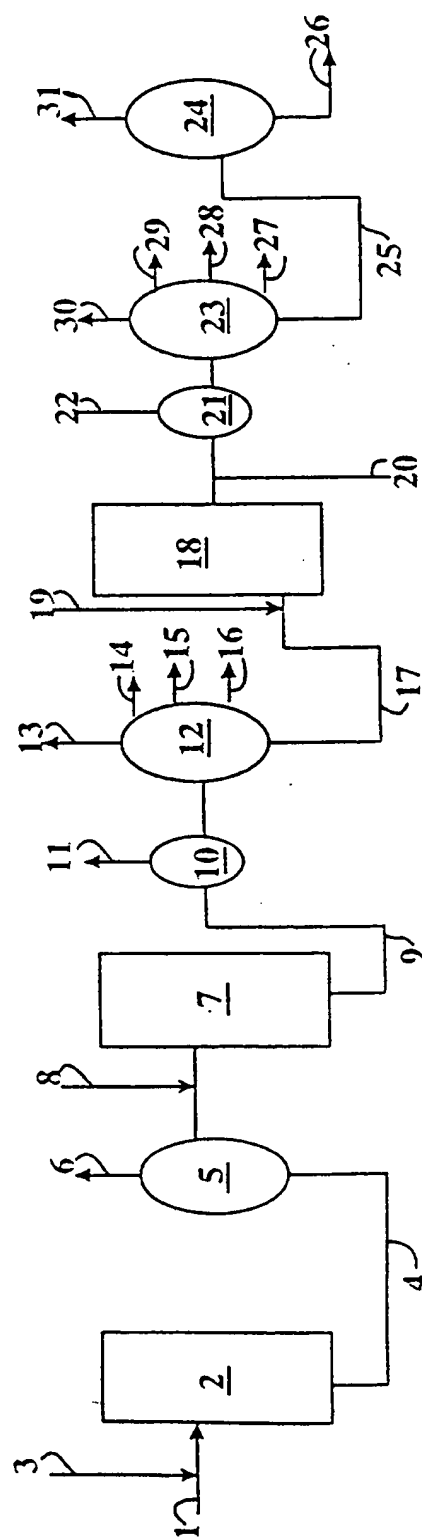
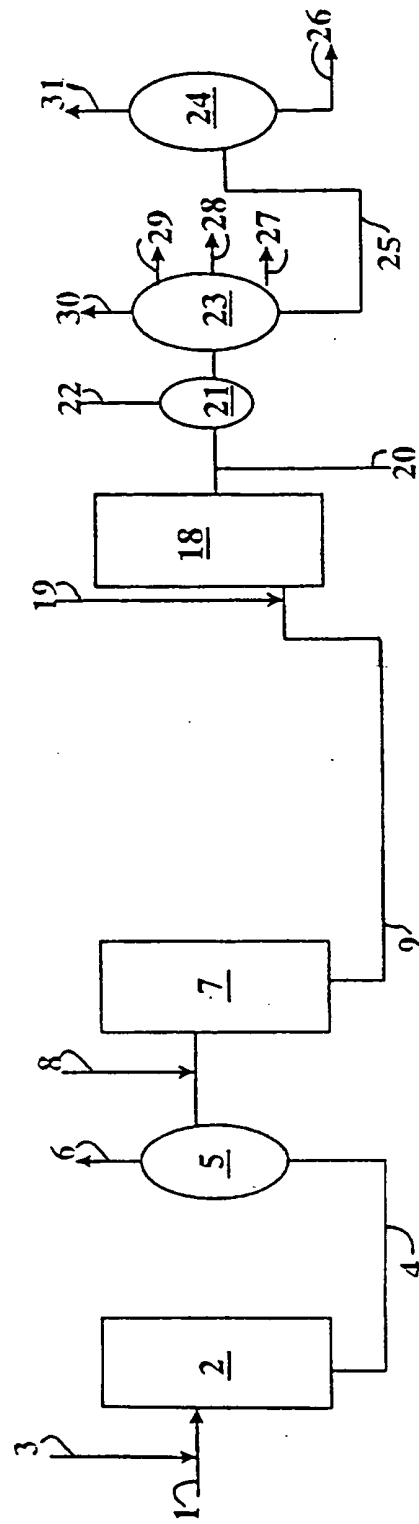


FIG. 2







# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2805542

N° d'enregistrement  
nationalFA 585738  
FR 0002363

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 776 959 A (SHELL INT RESEARCH) 4 juin 1997 (1997-06-04)  * revendications 1,4-6,8,10 * * colonne 5, ligne 16 - colonne 6, ligne 7 * ----	1-3,9, 11-13, 17,18	C10G69/02
A	WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 19 juin 1997 (1997-06-19)  * revendications 1-3,5,9 * * page 4, ligne 7 - ligne 21 * * page 5, ligne 9 - ligne 31 * * page 6, ligne 12 - page 7, ligne 27 * ----	1,3,5,6, 9,11-13, 16-18	
A	WO 95 27020 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;MIGNARD SAMUEL (FR); MARCHAL NATHALIE (FR) 12 octobre 1995 (1995-10-12) * revendications 1-7,9-11 * ----	1-3,9, 11-13, 17,18	
A	EP 0 899 013 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 3 mars 1999 (1999-03-03) * revendications 1,4,5 * * page 2, ligne 6 - ligne 7 * * tableau 1 * -----	1,7-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C10G B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 novembre 2000		De Herdt, O	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			